Kondensation des Dicyans mit aromatischen Kohlenwasserstoffen.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

Hohen Philosophischen Fakultät

der

Vereinigten Friedrichs-Universität Halle-Wittenberg

vorgelegt von

Charl van der Merwe

aus Wellington (Kapland).

Halle a. S.

R. Paul Nietschmann Buchdruckerei

1910.

Referent: Prof. Dr. Vorländer.

Meiner Mutter †.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41548101_0039

Inhaltsverzeichnis.

Seite

Theoretischer Teil . . . . . 7—19

Experimenteller Teil 20

I. Einwirkung von Dicyan auf Kohlenwasserstoffe bei Gegenwart von Aluminiumchlorid 22

a) Bildung von Ketonitrilen 22

b) Bildung von α-Diketonen 29

c) Dicyan und Aethylbenzol 31

d) Einfluss der Hitze auf die Dicyanreaktion 34

II. Kondensation von Benzoylcyanid mit aromatischen Kohlenwasserstoffen 39

III. Untersuchung des Reaktionsproduktes aus Benzoylcyanid und Benzol bezw. Anisol 45

Theoretischer Teil.

I.

Die Einwirkung von Dicyan auf Benzol ist schon von Merz[1]) untersucht worden, der ein Gemisch des Gases mit dem Kohlenwasserstoffdampf durch eine rotglühende Röhre leitete, und so Benzonitril neben geringen Mengen von Terephtalsäurenitril und Diphenyl erhielt. Bei Toluol verläuft die Reaktion analog.

Friedel und Crafts[2]) haben gezeigt, dass Benzol mit Chlorcyan unter dem Einfluss von Aluminiumchlorid unter Bildung von Benzonitril reagiert:

$$C_6H_5H + ClCN = C_6H_5CN + HCl.$$

Im Laboratorium der eben Genannten hat nun Desgrez[3]) gefunden, dass Dicyan in gleicher Weise wie Chlorcyan wirkt.

Nach ihm vollzieht sich die Reaktion am besten bei der Siedetemperatur des Benzols; er erhielt in diesem Falle das Nitril in einer Ausbeute von 12% vom angewandten Kohlenwasserstoff. Diese ist von der Temperatur abhängig; in der Kälte entsteht weniger Benzonitril, dagegen soll nach Desgrez hierbei „Phenylcarbylamin" entstehen.

In gleicher Weise verhalten sich einige von ihm untersuchte Kohlenwasserstoffe, wie Toluol, Äthylbenzol, Mesitylen usw.

[1]) B. 10, 753.

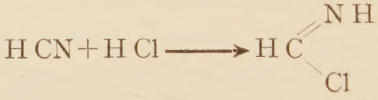
[2]) A. Ch. [6] 1, 528.

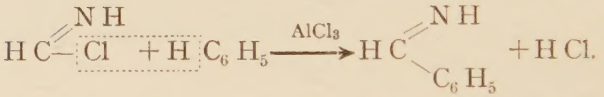
[3]) Bull. soc. chim [3] 13, 735, Ref. Chem. Centralbl. 1895 (III), 398.

Desgrez schliesst also, dass Dicyan wie ein Halogen reagiert, und wie dieses substituierend einwirkt:

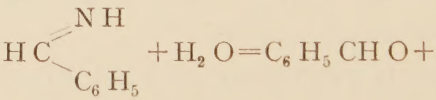
$$C_6H_5H + CN \cdot CN \xrightarrow{AlCl_3} C_6H_5CN + HCN.$$

Nun hat Gattermann[1]) gezeigt, dass Cyanwasserstoff auf aromatische Kohlenwasserstoffe oder Phenoläther bei Gegenwart von Chlorwasserstoff und Aluminiumchlorid unter primärer Bildung des Chlorimids der Ameisensäure wirkt, welches dann nach Friedel-Crafts weiter reagiert:





Durch Wasser wird die Iminoverbindung in den Aldehyd übergeführt.



Auf Veranlassung von Herrn Prof. Vorländer habe ich versucht festzustellen, ob bei der Einwirkung von Dicyan und Chlorwasserstoffgas auf Kohlenwasserstoffe bei Gegenwart von Aluminiumchlorid die Reaktion im Sinne Desgrez's oder Gattermann's verläuft. Die ersten Versuche in dieser Richtung hat bereits Friedberg ausgeführt. (Diss. Halle 1909.)

In einer Reihe von Versuchen, bei denen ich einen Strom trockenes Dicyan- und Salzsäuregas in Benzol bei Gegenwart von Aluminiumchlorid leitete, und die Versuchsbedingungen in Zeit, Temperatur und Mengenverhältnissen variierte, wurde gefunden, dass neben Benzonitril stets eine beträchtliche Menge von Benzoylcyanid gebildet wurde.

Das gleiche Ergebnis hatten meine Versuche ohne Salzsäuregas, da dieses bei der Reaktion selbst in genügender

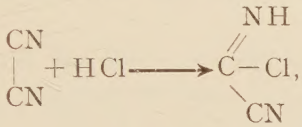
[1]) Ann. 258, 10.

Menge gebildet wird. Ich habe gefunden, dass die Synthese bei ungefähr 40° und bei Anwendung ungefähr gleicher Mengen Benzol und Aluminiumchlorid am besten gelingt.

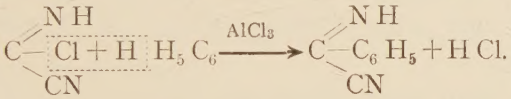
Verlief die Reaktion zwischen 30° und 40°, so war das Verhältnis des gebildeten Ketonitrils zum einfachen Nitril 4:1, bei dem Siedepunkt des Benzols 2:1.

Es ergibt sich also hieraus, dass bei dieser Reaktion das Benzonitril nur ein Nebenprodukt des Versuches ist, während das Hauptprodukt von Desgrez gar nicht aufgefunden worden ist.

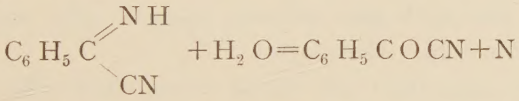
Wir können annehmen, dass ein Molekül Dicyan mit Salzsäure primär ein lockeres Anlagerungsprodukt bildet:



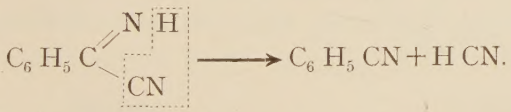
welches dann nach Friedel-Crafts weiter reagiert:



Beim Zersetzen mit Wasser wird die Imidgruppe als Ammoniak abgespalten und es entsteht Benzoylcyanid:



Die Bildung des einfachen Nitrils lässt sich dann ungezwungen aus dem unbeständigen Iminobenzoylcyanid durch Cyanwasserstoffabspaltung, die schon von Desgrez richtig beobachtet worden ist, erklären:



Man könnte vielleicht annehmen, dass bei der Reaktion Aluminiumchlorid und Dicyan Chlorcyan bildeten, welches

dann im Sinne Friedel-Crafts die Entstehung von Nitril veranlasst hatte.

Ich konnte jedoch bei der Einwirkung von Cyangas auf Aluminiumchlorid in Schwefelkohlenstofflösung kein Chlorcyan beobachten.

Zu dem entsprechenden Resultate gelangte ich bei der Übertragung der Reaktion auf Toluol, und zwar fand hier die Reaktion ausschliesslich in der Parastellung zum Methyl statt, wie es bei jeder Friedel-Crafts'schen oder Gattermann-schen Synthese stattfindet. Es entsteht hier p-Methylbenzoyl-cyanid neben geringeren Mengen von p-Tolunitril. Bei 40° war fünfmal soviel p-Methylbenzoylcyanid als p-Tolunitril gebildet worden.

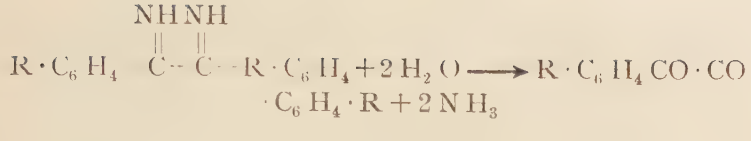
Aethylbenzol geht ebenfalls die Reaktion ein. Ich konnte aus der erhaltenen Reaktionsmasse das einfache Nitril, nicht aber das Ketonitril isolieren. Die Bildung des letzteren liess sich jedoch durch Überführung in p-Aethyl-benzanilid und p-Aethylbenzoësäure + HCN unzweifelhaft nachweisen.

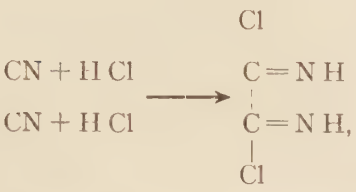
Lässt man nach beendetem Einleiten des Dicyans in die Benzolmischung mit Aluminiumchlorid die Reaktions-masse einige Tage stehen und arbeitet sie dann auf, so findet man nur noch sehr geringe Mengen (oder gar keine) Ketonitril vor neben Benzonitril.

Als Hauptprodukt ist Benzil entstanden. Bei Toluol verläuft die Reaktion analog unter Bildung von pp-Dimethyl-benzil (Tolil).

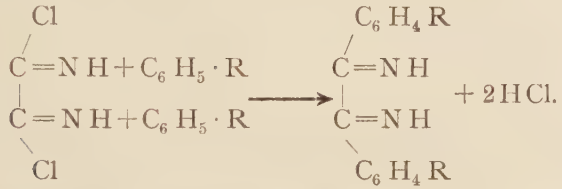
Die Entstehung des Diketons kann durch die Annahme erklärt werden, das beide Radikale des Dicyans je ein Chlorwasserstoff-Molekül addieren unter Bildung des Dii-minooxalylchlorids:

$$Cl-\overset{NH}{\overset{\|}{C}}-\overset{NH}{\overset{\|}{C}}-Cl + 2\,C_6H_5R \longrightarrow R\cdot C_6H_4-\overset{NH}{\overset{\|}{C}}-\overset{NH}{\overset{\|}{C}}-C_6H_4R + 2\,HCl.$$

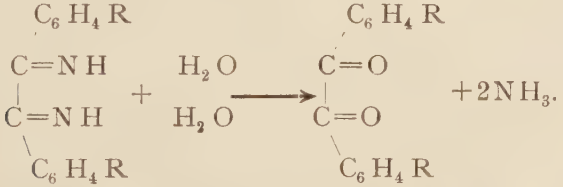




welches dann nach Friedel-Crafts mit dem Kohlenwasserstoff reagiert:

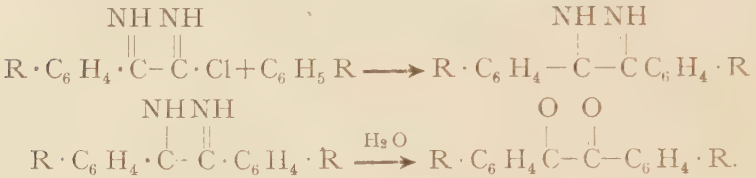


Die entstandene Diiminoverbindung wird durch Wasser in das Diketon umgewandelt:



Diese Erklärung steht jedoch mit den experimentellen Tatsachen nicht im Einklang, nach denen stets zunächst nur ein — CN des Dicyans Salzsäure addiert, während das zweite erst nach einigen Tagen in Reaktion tritt, d. h. die zweite Salzsäureanlagerung findet nicht an Dicyan statt, sondern an die Cyangruppe des Iminobenzoylcyanids:

welches dann die Friedel-Crafts'sche Reaktion mit dem Kohlenwasserstoff eingeht:



Die Umwandlung des Ketonitrils in Diketon erfolgt ganz allmählich; arbeitet man das Reaktionsprodukt schon nach eintägigem Stehen auf, so finden sich noch beträchtliche Mengen Ketonitril vor.

Das Diketon findet sich schon in geringen Mengen bei der Ketonitrildarstellung (Benzil 1%; Tolil 2,4% des angewandten Kohlenwasserstoffs).

Aethylbenzol zeigte bei dieser Reaktion ein anormales Verhalten, es entstand kein Diketon, sondern eine gelbe kristallinische Verbindung von der empirischen Zusammensetzung C_6H_7N (F. 174°—175°).

Bei allen diesen Dicyanreaktionen trat eine unlösliche Verbindung auf, die aus Aluminium, Kohlenstoff und Stickstoff besteht. Sie war nicht zum Kristallisieren zu bringen, löste sich in keinem der vielen versuchten Lösungsmittel auf. Durch konzentrierte Schwefelsäure tritt unter heftiger Gasentwicklung völlige Zersetzung und schliesslich Lösung zu Aluminiumsulfat ein.

Auf die nähere Untersuchung dieser Substanz bin ich nicht eingegangen.

Die Cyangruppe im Dicyan, Ketonitril und Cyanwasserstoff besitzt also die Fähigkeit, Chlorwasserstoffgas zu addieren. Ich versuchte festzustellen, ob dies eine allgemeine Reaktion des Cyans ist und ersetzte daher bei einer Reihe von Versuchen Dicyan durch Acetonitril und Benzonitril.

Es zeigte sich zwar, dass eine Reaktion eintrat, die jedoch nur von einer Addition der Nitrile an Aluminium-

chlorid z. B. $CH_3 CN \cdot 2 Al Cl_3$[1]) herrührt; aliphatische Nitrile und Arylnitrile[2]) liessen sich nicht mit Benzol kondensieren.

II.

Zur weiteren Kenntnis der Dicyanreaktion habe ich die bei der Ketonitrildarstellung erhaltene Reaktionsmischung erhitzt. Hierbei wurde ein brennbares, unbekanntes Gas entwickelt, auf dessen nähere Untersuchung ich nicht eingegangen bin.

Beim Benzol gelangte ich durch diese Modifikation zu bemerkenswerten Resultaten. Benzoylcyanid konnte im Reaktionsprodukt nicht mehr aufgefunden werden, hingegen fanden sich darin Benzonitril und eine grosse Menge von Benzoësäure (30 % vom angewendeten Benzol), so dass dieser Versuch eine direkte Synthese der Säure aus dem Kohlenwasserstoff darstellt. Ferner konnte eine ätherunlösliche, farblose Substanz, von der empirischen Zusammensetzung $C_5 H_5 N$ isoliert werden, die sich gegen 150° blau färbt und bei 188°—190° zu einem blauen Farbstoff schmilzt. Dieser erwies sich als identisch mit einem blauen Farbstoff, der aus der ätherischen Lösung des Reaktionsproduktes durch Ausschütteln mit Wasser gewonnen wurde. Der blaue Stoff bildet in Wasser eine kolloidale Lösung, aus der er ausgesalzen werden kann, und so als indigoähnliches, aber keineswegs mit Indigo identisches Pulver gewonnen wird.

Die wässerige Lösung zeigt die bemerkenswerte Eigenschaft Baumwolle substantiv zu färben. Die an sich unbeständige Färbung ist dann lichtecht und beständig gegen Säuren und Laugen.

Seiner wässerigen Lösung kann der Farbstoff wieder durch Petroläther oder Äther und wenig Salzsäure entzogen werden.

---

[1]) Genevresse Bull., 49, 341.
[2]) Vgl. auch Rosenthal, Diss., Halle 1909. S. 36.

Reduktionsmittel entfärben seine Lösung; die Farbe kehrt nicht wieder bei der Oxydation zurück.

Toluol gibt bei dieser Reaktion auch die Gasentwicklung, eine Ausbeute von 24% p-Toluylsäure neben 10% Tolunitril. Analoge Verbindungen, wie der blaue Farbstoff und der blauschmelzende Körper konnten bei diesem Versuche merkwürdigerweise nicht erhalten werden.

Auf Grund des vorliegenden experimentellen Materials ist es mir nicht möglich, irgend eine Erklärung für diese Reaktion zu versuchen.

III.

In diesem Teile habe ich die Reaktionsfähigkeit des Benzoylcyanids untersucht.

Gegen Anilin verhält sich das Ketonitril wie ein Säurechlorid, gibt also das Anilid:

$$C_6H_5COCN + C_6H_5NH_2 = C_6H_5CONHC_6H_5 + HCN.$$

Man könnte daher annehmen, dass es auch auf die Friedel-Crafts'sche Reaktion eingehen würde, die zur Bildung von Ketonen, Benzophenon und Derivaten führen sollte. Diese Vermutung liess sich nicht verwirklichen.

Benzoylcyanid reagiert mit Benzol bei Gegenwart von Aluminiumchlorid, wie ich nachgewiesen habe, in zwei verschiedenen Richtungen je nach der Reaktionstemperatur.

In der Kälte erhält man Benzil gemäss den Gleichungen:

$$C_6H_5COCN \xrightarrow{HCl} C_6H_5CO-C\begin{matrix}NH\\ \diagup\\ \diagdown\\ Cl\end{matrix}$$

$$C_6H_5\cdot COC\begin{matrix}NH\\ \diagup\\ \diagdown\\ Cl\end{matrix} + C_6H_6 \xrightarrow{AlCl_3} C_6H_5\cdot CO\cdot C\begin{matrix}\overset{NH}{\|}\\ \diagdown\\ \diagup\end{matrix}C_6H_5 + HCl$$

$$C_6H_5CO\cdot C\begin{matrix}\overset{NH}{\|}\\ \diagdown\\ \diagup\end{matrix}C_6H_5 \xrightarrow{H_2O} C_6H_5\cdot CO\cdot CO\cdot C_6H_5 + NH_3.$$

Diese Reaktion wird durch Einleiten von trockenem Chlorwasserstoffgas erleichtert.

Bei höherer Temperatur entsteht ein komplexer, gut kristallisierender und sehr beständiger Körper von der Formel $C_{20}H_{15}N$ (F. 127°—128°). Zu ähnlichen Produkten gelangte ich durch Ersatz des Benzols durch Toluol und Aethylbenzol.

Bei beiden Kohlenwasserstoffen verlief diese Reaktion schon in der Kälte, so dass meine Absicht, hierbei zu unsymmetrischen Diketonen zu gelangen, nicht verwirklicht werden konnte.

$$\begin{array}{l} \qquad\qquad + \text{Benzol} \qquad\quad = C_{20}H_{15}N = C_{20}H_{13}N \cdot 2H \\ C_6H_5CO\,CN \longrightarrow + \text{Toluol} \quad = C_{22}H_{19}N = C_{20}H_{13}N \cdot 2CH_3 \\ \qquad\qquad + \text{Aethylbenzol} = C_{24}H_{23}N = C_{20}H_{13}N \cdot 2C_2H_5. \end{array}$$

Die Zusammengehörigkeit dieser Substanzen ist wohl klar ersichtlich.

Rosenthal gelangte zu entsprechenden Körpern durch Ersatz des Benzols durch Phenoläther.

Die Zusammensetzung lässt weiter erkennen, dass bei der Reaktion ein Molekül Ketonitril und zwei Molekülen Kohlenwasserstoff miteinander reagiert haben unter Wasserabspaltung:

$$\begin{array}{l} C_6H_5CO \cdot CN + 2\,C_6H_6 \qquad = C_{20}H_{13}N \cdot 2H \quad + H_2O \\ C_6H_5\,C\,O\,CN + 2\,C_6H_5 \cdot CH_3 = C_{20}H_{13}N \cdot 2\,CH_3 + H_2O \\ C_6H_5\,C\,O\,CN + 2\,C_6H_5\,R \qquad = C_{20}H_{13}N \cdot R_2 \quad + H_2O. \end{array}$$

Diese Substanzen (ich untersuchte hauptsächlich die Verbindung $C_{20}H_{15}N$) sind gegen Säuren, Alkalien, Oxydations- und Reduktionsmittel von grosser Beständigkeit. Durch rauchende Salzsäure wird die Substanz selbst bei 220° wenig angegriffen; schmelzendes Kaliumhydroxyd

bewirkt nur eine geringe Zersetzung. Die stärksten Reduktionsmittel, wie Natriumamalgam und Jodwasserstoff, waren ohne merkbare Einwirkung auf den Körper. Durch Chromsäure in Eisessiglösung wird ein kleiner Teil der Substanz zu Benzoësäure oxydiert.

Mit Sicherheit konnte ich nur feststellen, dass der Stickstoff weder an Phenyl noch in Form einer Amino- oder Iminogruppe vorhanden ist.

Salpetersäure bewirkt eine Nitrierung der Substanz: ich erhielt eine Mononitroverbindung $C_{20}H_{11}N \cdot NO_2$, die sich durch Zinnchlorür zu einem Amin reduzieren lässt. Dieses liefert eine Diazoverbindung, woraus sich ergibt, dass die Nitrogruppe in einen Benzolring eingetreten ist. Eine Ortsbestimmung wurde nicht versucht.

Durch diese Versuche konnte über die Struktur der neuen Substanzen nichts Wesentliches festgestellt werden.

Für die Reaktionen lag die Möglichkeit vor, dass die CO-Gruppe des Ketonitrils mit zwei Molekülen Kohlenwasserstoff unter Wasserabspaltung und Entstehung von Triphenylacetonitrilen reagiert hätte; z. B.

$$C_6H_5CO\,CN + 2\,C_6H_6 = (C_6H_5)_3C \cdot CN + H_2O$$

Die Verbindung $C_{20}H_{13}N$ erwies sich jedoch, wie aus einer Reihe von vergleichenden Versuchen hervorging, nicht mit diesem Nitril identisch.

Durch Kondensation von einem Molekül Benzoylcyanid mit zwei Molekülen Anisol ist nun Rosenthal[1]) zu einem analogen Produkt von der Zusammensetzung $C_{22}H_{19}O_2N$ gelangt, das sich durch Jodwasserstoff unter Abspaltung der beiden Methylgruppen und des Stickstoffs in die Verbindung $C_{20}H_{18}O_2$ überführen liess mit charakteristischen phenolischen Eigenschaften, von der er auch eine Diacetylverbindung dargestellt hat.

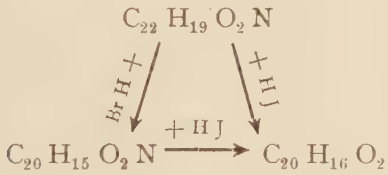
Ich habe die Versuche Rosenthals weitergeführt, mit der Absicht ein stickstoffhaltiges Abbauprodukt zu erhalten.

[1]) Diss. Halle 1909.

Das erreichte ich durch Einwirkung von Bromwasserstoffsäure[1]) auf die Verbindung $C_{22}H_{19}O_2N$. Ich gelangte hierbei zu einer Substanz von der Zusammensetzung $C_{20}H_{15}O_2N$ (F. 156° — 158°), die ebenfalls Phenolcharakter besitzt und eine Diacetylverbindung $C_{24}H_{19}NO_4$ (F. 64° bis 65°) gibt.

Durch Bromwasserstoffsäure sind also lediglich die Methyle durch Wasserstoff ersetzt worden und der Stickstoff ist in der Verbindung verblieben.

Das so erhaltene Produkt verliert bei der Einwirkung von Jodwasserstoffsäure Stickstoff, unter Aufnahme von drei Atomen Wasserstoff, und ergibt einen Körper, der sich mit dem Rosenthalschen Jodwasserstoffsäure-Reaktionsprodukt $C_{20}H_{15}O_2$ (F. 201° — 202°) identisch erweist.



Ich versuchte nun aus der Verbindung $C_{20}H_{15}O_2N$ weitere stickstoffhaltige Produkte darzustellen. Bei der Oxydation mit Chromsäure oder Permanganat wurden nur Benzoësäure und Ammoniak erhalten.

Salpetersäure lieferte neben diesen Produkten noch einen ziemlichen Betrag an Pikrinsäure.

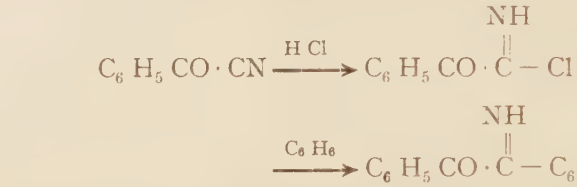
Es scheint also, dass die beiden C_6H_4OH-Gruppen hierbei sofort nitriert[2]) worden sind, unter gleichzeitiger Spaltung des Moleküls.

---

[1]) Vergl. Stoermer B. 41, 321.

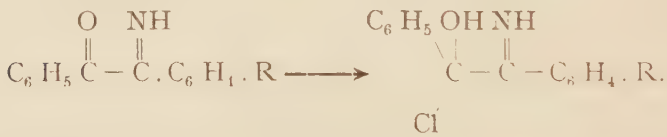
[2]) Vgl. Einw. von HNO_3 auf die Verb. $C_{20}H_{15}N$.

Bei der Kondensation von Benzoylcyanid mit Benzol bei Gegenwart von Aluminiumchlorid entsteht als primäres Produkt höchstwahrscheinlich das Monoiminobenzil:

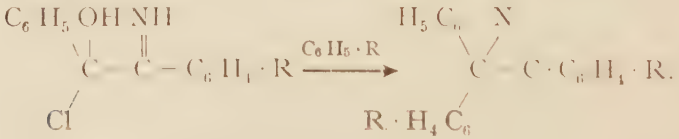


Für den weiteren Verlauf der Reaktion hat nun Rosenthal zwei Möglichkeiten berücksichtigt; entweder lagert sich an die CO- oder an die C=NH-Gruppe ein Molekül Salzsäure an.

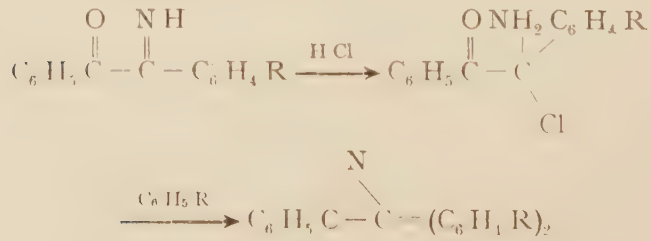
I. Anlagerung an CO:



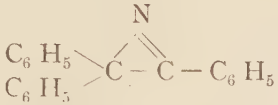
Das hypothetische Zwischenprodukt reagiert dann nach Friedel-Crafts mit dem Kohlenwasserstoff unter gleichzeitigem Austritt von Wasser aus den benachbarten OH- und NH-Gruppen.



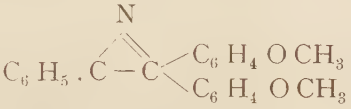
II. Anlagerung an C=NH:



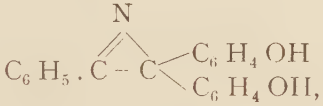
Beide Formulierungen führen beim Benzol zu derselben Verbindung:



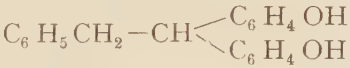
Rosenthal hat seiner Verbindung $C_{22}H_{19}O_2N$ aus Benzoylcyanid und Anisol die Struktur



zugeschrieben. Danach hätte das Bromwasserstoffreaktionsprodukt die Struktur:



das dann durch Jodwasserstoff in



übergeht.

Experimenteller Teil.

Darstellung des Dicyans und Versuchsanordnung.

Zunächst versuchte ich Dicyan auf dem gewöhnlichen Wege aus Quecksilbercyanid unter Zusatz von Quecksilberchlorid darzustellen. Es zeigte sich jedoch, dass man auf diese Weise einen nur sehr ungleichmässigen Gasstrom erhält. Auch springen infolge der ungleichmässigen Erhitzung sehr häufig die Entwicklungsröhren.

Ein Versuch Dicyan durch Erhitzung von aequimolekularen Mengen gut getrockneten Quecksilberchlorids und Cyankaliums zu erhalten, ergab gleichfalls einen ungleichmässigen Strom. Die Gefässe platzen fast immer durch das starke Schäumen der Reagenzien, und die Gasleitungsröhren werden meist durch abdestillierendes Quecksilber und Quecksilberchlorid verstopft.

Durch Hinzufügen geringer Mengen Seesand ergab diese Methode einen ziemlich gleichmässigen Gasstrom, doch erwies sich auch dieses Verfahren[1]) zur Darstellung von grösseren Mengen Dicyans als ungeeignet. Einen sehr gleichmässigen Strom erhält man auf folgende Weise: In einem Kolben wird eine ziemlich konzentrierte Lösung von zwei Teilen Kupfersulfat auf 70° bis 75° erwärmt, und durch einen Tropftrichter eine konzentrierte Lösung von einem Teil Cyankalium allmählich hinzugegeben. Das Gasentbindungsrohr steigt etwa unter 45° an, um gleichzeitig als Luftkühler zu dienen.

Hieran schliesst sich ein Blasenzähler an, und schliesslich wird das Gas durch ein System von Chlorcalciumröhren geleitet, das häufig erneuert wurde.

[1]) Phil. Mag. 23 (1343), 179. Berzelius Jahresbericht 24 (1845), 84.

300 gr Kupfersulfat und 150 gr Cyankalium reichten für einen vierstündigen Versuch aus.

Das Gas muss absolut trocken sein, da durch Feuchtigkeit die Ausbeuten an Ketonitril verringert und mehr Benzoësäure gebildet wird.

Wird gleichzeitig Chlorwasserstoff zur Synthese verwendet, so werden beide Gase in einem T-Stück vereinigt und in einen Kolben geleitet, in dem sich der Kohlenwasserstoff mit dem ungefähr gleichen Gewichte feingepulverten Aluminiumchlorids befindet.

Der Chlorwasserstoff wird zunächst mit konzentrierter Schwefelsäure und sodann mit Chlorcalcium getrocknet, und die Geschwindigkeit des Gasstromes so reguliert, dass pro Minute etwa 25—30 Blasen die Waschflasche passieren.

Zweckmässigerweise taucht das Einleitungsrohr bis in die Aluminiumchloridmischung ein.

Ich fand jedoch, dass die Reaktion ohne Chlorwasserstoffzufuhr ebenso gut vor sich geht, da dieser aus dem Kohlenwasserstoff und Aluminiumchlorid gebildet wird.

Die Gase entweichen durch ein Chlorcalciumrohr, um Feuchtigkeit vom Kolbeninhalt fernzuhalten.

Zur Begünstigung der Reaktion wird häufig umgeschüttelt.

Die Temperatur steigt schon im Anfang ziemlich hoch, durch Wasserkühlung hält man sie zwischen 30° und 40°, da bei niedrigerer Temperatur die Ausbeute merklich geringer wird und bei höherer Temperatur mehr Nebenprodukte erhalten wurden.

Einwirkung von Dicyan auf Kohlenwasserstoffe bei Gegenwart von Aluminiumchlorid.

a) Bildung von Ketonitrilen.

Benzoylcyanid.

In ein Gemisch von 50 gr trockenem Benzol und 50 gr Aluminiumchlorid wird das Cyangas so eingeleitet, dass jede Minute ungefähr 100 Gasblasen den Zähler passieren. Die Flüssigkeit und das Aluminiumchlorid nimmt alsbald eine rote Farbe an, der Kolbeninhalt erwärmt sich bis auf 50°, und das Aluminiumchlorid geht allmählich in Lösung.

Zur Begünstigung der Reaktion und zur Vermeidung einer Verstopfung des Gasleitungsrohres wird häufig umgeschüttelt und mit Wasser gekühlt, derart dass die Temperatur der Reaktionsmischung nicht über 40° steigt.

Nach beendetem Einleiten wird die zähflüssige Reaktionsmasse vorsichtig auf Eis gegossen, das mit wenig Salzsäure versetzt ist.

Die Flüssigkeit nimmt anfangs eine grünlichblaue Farbe an, die sehr bald verschwindet. Es scheidet sich ein dunkles aufschimmerndes Öl ab; Chlorwasserstoff und Cyanwasserstoff entweichen.

Beim Schütteln mit Aether entsteht eine dunkelbraune Aetherschicht, eine gelbliche wässerige Lösung, während sich in der Zwischenschicht ein grünlich-grauer Körper abscheidet, von dem abfiltriert wird.

Die aetherische Lösung wird mit verdünnter Sodalösung durchgeschüttelt, die beim Ansäuern 0,8 gr Benzoësäure abscheidet, die durch Schmelzpunkt (F. 122°) und Reaktionen als solche identifiziert wurde.

Nach dem Abdunsten der aetherischen Lösung hinterbleiben 14 gr eines dunklen Öles von stechendem Geruch, aus dem sich allmählich 0,5 gr gelbe Kristalle abscheiden, die nach dem Umkristallisieren aus Alkohol den Schmelzpunkt 95° hatten; und sich, wie weiter unten gezeigt werden wird, als Benzil erwiesen.

Nach längerem Stehen in Vakuumexsikkator wird das Öl immer zähflüssiger und schliesslich scheidet sich beim Abkühlen mit Eis 2 gr einer gelblich weissen kristallisierten Substanz aus, die nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Petrolaether in farblosen Tafeln erhalten wurde. Schm. 32°.

Aus der Analyse und den folgenden Reaktionen ergab sich, dass Benzoylcyanid vorlag.

Analyse.

0,1140 Substanz gaben 10,4 ccm Stickstoff bei 19,8° und 760 mm Quecksilberdruck.

0,1208 gr Substanz gaben 0,3251 gr CO_2 und 0,0402 gr H_2O

Für C_8H_5ON

Gefunden:	Berechnet:
C = 73,39 %	C = 73,28 %
H = 3,78 %	H = 3,81 %
N = 10,43 %	N = 10,68 %

1. Man kocht 0,2 gr mit verdünnter Natronlauge bis eine klare Lösung entstanden ist. Beim Ansäuern fällt Benzoësäure aus (F. 122°) und Cyanwasserstoff befindet sich in der Flüssigkeit.

2. 0,4 gr werden mit 1 gr Anilin (Überschuss) einige Zeit im Wasserbade erwärmt. Es entwickelt sich Cyanwasserstoff und die Reaktionsmasse erstarrt krystallinisch nach dem Erkalten.

Nach dem Abpressen und Waschen mit verdünnter Salzsäure und Umkrystallisieren aus Alkohol wurden 0,4 gr Benzanilid (F. 157°) erhalten.

Das rückständige Öl, das noch stark nach Benzoylcyanid roch, wurde unter normalem Druck destilliert und ergab eine

Fraktion 188°—195° : 2 gr C_6H_5CN
und „ 203°—208° : 3 gr

eines gelben Öles, das in Eis erstarrte und sich als Benzoylcyanid erwies.

Dann trat Zersetzung ein, es entwickelten sich dicke empyreumatische Dämpfe, und es hinterblieb im Destillationskolben ein teeriges Produkt.

Fraktionierte Destillation im Vakuum erwies sich als ebenso erfolglos, da durch die beigemengten fremden Substanzen Zersetzung des Ketonitrils erfolgte, das für sich allein ohne nennenswerte Zersetzung destillierbar ist.

Nach Desgrez ist Benzonitril das Hauptprodukt der Einwirkung von Cyangas auf Benzol bei Gegenwart von Aluminiumchlorid.

Ich wiederholte Desgrez's Versuch unter den von ihm angegebenen Bedingungen mit 50 gr Benzol und 10 gr Aluminiumchlorid.

Cyangas wurde vier Stunden in das kochende Benzol (Rückflusskühler) eingeleitet. Das Reaktionsprodukt wurde in der gewöhnlichen Weise aufgearbeitet. Nach dem Abdestillieren des Äthers und Benzols hinterblieben 19 gr eines dunklen Öles, das stark nach Ketonitril roch, und das Desgrez wahrscheinlich als Isonitril angesprochen hat.

Um das Verhältnis der beiden hauptsächlichen Reaktionsprodukte festzustellen wurde das Öl mit 15 gr Anilin (Überschuss) bis zur beendeten Cyanwasserstoffentwicklung im Wasserbade erhitzt. Beim Abkühlen erstarrt die ganze Masse, das Benzanilid wird abfiltriert, mit Äther, worin es fast unlöslich ist, gewaschen, und aus Alkohol umkristallisiert. Ausbeute: 13,5 gr Benzanilid (F. 157°) entsprechend 9 gr Ketonitril.

Das Filtrat wird der Dampfdestillation unterworfen, und das Destillat mit Äther wiederholt ausgeschüttelt.

Die ätherische Lösung wird mit Salzsäure und Natronlauge gewaschen, getrocknet, und nach dem Abdestillieren des Äthers fraktioniert.

Ausbeute: 4,5 gr Benzonitril vom Kp. 188°—195° (genauer Kp. 191°).

Das Ketonitril ist von Desgrez bei dieser Reaktion überhaupt nicht aufgefunden worden, da er sein Produkt sofort der Destillation unterwarf, durch welche, wie oben nachgewiesen, das Benzoylcyanid fast völlig zersetzt wird.

Schliesslich bestimmte ich das Verhältnis des gebildeten Nitrils zum Ketonitril bei den von mir gewählten Bedingungen.

Es wurden 100 gr Benzol und 100 gr Aluminiumchlorid angewendet. Cyangas vier Stunden lang bei 40° eingeleitet und das Produkt sofort aufgearbeitet.

Nach dem Abdestillieren des Äthers und Benzols erhielt ich 43 gr eines dunklen Öles, aus dem 36 gr Benzanilid, entsprechend 24 gr Benzoylcyanid, und 6 gr Benzonitril gewonnen wurden.

	Bei 40°	Bei Kp. d. Benzols
Benzoylcyanid . . .	24 %	18 %
Benzonitril	6 %	9 %

Chlorcyan.

Nach Friedel und Craft's[1]) entsteht aus Benzol und Chlorcyan Benzonitril, das Desgrez und wir auch aus dem Kohlenwasserstoff und Dicyan erhielten. Ich habe daher die Einwirkung von Dicyan auf Aluminiumchlorid untersucht, um festzustellen, ob sich etwa Chlorcyan hierbei bildet. Zu diesem Zwecke wurde gut getrocknetes Cyangas

[1]) A.Ch. [6], 1,528.

1. in ein Gemisch von $AlCl_3$ und Schwefelkohlenstoff geleitet, das bei 20°—25° gehalten wurde (Kp. des Chlorcyans 15,5°). Das entwickelte Gas wurde sodann in gut gekühltem Äther aufgefangen, und trockenes Ammoniak eingeleitet.[1]) Es konnte kein Cyanamid aufgefunden werden;
2. in Äther, der mit trocknem Chlorwasserstoff Gas gesättigt war, geleitet, mit der Absicht etwa vorhandenes Chlorcyan in das polymere Cyanurchlorid $(CNCl)_3$ überzuführen.[2]) Auch dieser Versuch verlief negativ.

p-Methylbenzoylcyanid.

Man versetzt 50 gr trockenes Toluol mit 40 gr Aluminiumchlorid und leitet 2 Stunden Cyangas und Chlorwasserstoff ein. Die Reaktion verläuft hierbei besonders energisch. Die Flüssigkeit nimmt sehr bald eine dunkelrote Farbe an und erhitzt sich. Grosse Mengen Chlorwasserstoff entweichen, und fast alles Aluminiumchlorid geht in Lösung. Es wurde darauf geachtet, dass die Reaktionsmischung sich nicht über 40° erhitzte.

Das Produkt wird dann sofort in oben beschriebener Weise aufgearbeitet. Beim Ausschütteln mit Äther schied sich eine grünlich-graue unlösliche Aluminiumverbindung aus. Die Ätherlösung wird ebenfalls mit Soda durchgeschüttelt, und aus der alkalischen Flüssigkeit scheidet sich beim Ansäuern ein Niederschlag von 0,6—0,7 gr p-Methylbenzoësäure aus, die aus Wasser in Nadeln krystallisiert (F. 177°—178°).

Nach dem Abdestillieren des Äthers und Toluols hinterbleiben 15 gr eines dunklen Öles, aus dem sich nach einem Tage ungefähr 1,2 gr eines in gelben Nadeln krystallisierenden Produktes ausschieden.

[1]) B. 1. 1433.

[2]) Hantzsch, B. 28. 2472.

Aus Alkohol gelbe Blättchen (F. 104° – 105°). Wie weiter unten gezeigt werden wird, erwiesen sich diese Krystalle als p_2-Dimethylbenzil (Tolil).

Aus dem rückständigen Öle konnten selbst beim Abkühlen auf — 20° keine weiteren Krystalle erhalten werden.

Bei der Destillation des Öles unter normalem Druck erhielt ich eine Fraktion 210° – 220° (2,3 gr).

Sodann steigt das Thermometer schnell auf 235°, es tritt Zersetzung ein, empyreumatische Dämpfe erfüllen den Destillationskolben, in dem eine gelatinöse Masse hinterbleibt, aus der kein krystallinisches Produkt zu erhalten war.

Die Fraktion 210° – 220° erstarrt beim Abkühlen zu einer weissen krystallinischen Masse. Diese nochmals fraktioniert, ging zum grössten Teil zwischen 216° – 218° über und erstarrte sehr bald zu reinen weissen Krystallen von nitrilähnlichem Geruche. Diese erwiesen sich als p-Methylbenzonitril (F. 38°).

Durch obiges Verfahren ist das Ketonitril nicht in Substanz zu erhalten. Die Mengen des gebildeten Ketonitrils und Nitrils wurden in analoger Weise wie beim Benzoylcyanid bestimmt.

Aus 100 gr Toluol und 100 gr Aluminiumchlorid (Cyangas 3 Stunden) erhielt ich 34 gr Öl, welches 28 gr p-Methylbenzanilid, entsprechend 20 gr rohes Ketonitril, ergab.

Das Anilid aus Alkohol umkrystallisiert, hatte den Schmelzpunkt 138°.

Ausbeute an p-Methylbenzonitril 4 gr. Kp. 216° – 220°.

Bei der Wasserdampfdestillation hinterblieb im Kolben eine beträchtliche Menge einer gelatineartigen Masse, die nicht zum Krystallisieren zu bringen war.

Ich versuchte sodann aus dem Öl das Ketonitril durch Vacuumdestillation zu gewinnen.

Versuchsbedingungen: 100 gr Toluol, 100 gr Aluminiumchlorid, 6 Stunden Cyangas, Temperatur ungefähr 40°.

Ausbeute an rohem Öl: 96 gr.

Vacuumdestillation bei 20 mm Druck.

Frakt.	Temp.	Ausbeute.
1.	70°— 80°	41 gr
2.	80°— 90°	11,5 „
3.	90°—100°	5 „
4.	100°—105°	3,5 „
5.	105°—110°	1 „
6.	110°—120°	1,5 „
7.	120°—135°	1 „
8.	135°—145°	7 „
9.	145°—160°	7 „
10.	160°—180°	8 „
11.	180°—220°	1,5 „

Dann trat Zersetzung ein, und die Destillation wurde unterbrochen.

Fraktionen 10 und 11 erstarrten sofort. Die Krystalle wurden abfiltriert und das Filtrat mit 9 vereinigt. Ausbeute 7,2 gr Kristalle. Die Substanz krystallisiert aus Petroläther in schönen farblosen Nadeln (F. 52°).

Analyse: 0,1124 gr Substanz gaben 0,3064 gr CO_2 und 0,0458 gr H_2O.

0,1986 gr Substanz gaben 17,1 ccm Stickstoff bei 19,5° und 760 mm Quecksilberdruck.

Für $C_9 H_7 O N$.

Gefunden	Berechnet
C = 74,34 %	74,48 %
H = 4,53 %	4,82 %
N = 9,60 %	9,65 %

Durch Kochen mit Natronlauge und Ansäuern der alkalischen Flüssigkeit geht die Substanz leicht in p-Toluylsäure über. F. 177° nach dem Umkristallisieren aus heissem Wasser.

Durch Kondensation mit Anilin auf dem Wasserbade erhielt ich das Anilid vom Schmelzpunkt 138° (aus Alkohol umkristallisiert).

Hieraus ging hervor, dass p-Toloylcyanid vorlag.

Fraktion 9 erstarrte zum grossen Teile beim Abkühlen. Das Filtrat davon wurde zu Fraktion 8 gefügt. Ich erhielt 6 gr p-Methylbenzonitril (F. 38°).

Fraktion 7 und 8 entwickelten beim Erhitzen mit Anilin noch Cyanwasserstoff, woraus zu schliessen ist, dass diese Fraktionen noch Ketonitril enthielten.

Beim Destillieren unter normalem Druck gingen 2 gr eines schwach braungefärbten Öles zwischen 217°—219° über, das sich als p-Methylbenzonitril (F. 38°) erwies.

Es zeigte sich also auch bei dieser Reaktion, dass beim Destillieren durch Gegenwart fremder Substanzen Zersetzung eines grossen Teiles des Ketonitrils eintritt, während reines p-Methylbenzoylcyanid ohne merkliche Zersetzung unter normalem Druck destilliert werden kann. Möglicherweise enthalten die ursprünglichen Öle noch andere Reaktionsprodukte, vielleicht Polymerisationsprodukte des Acylcyanids. Sehr viel reiner, aber in geringerer Ausbeute gewinnt man die Acylcyanide, wenn man die Aluminiumchloridreaktion bei 0°—10° (statt bei 40°) vornimmt.

b) Bildung von α-Diketonen.

Benzil.

Der Versuch wird unter gleichen Bedingungen durchgeführt, wie beim Benzoylcyanid beschrieben ist.

Zur Synthese gelangten 50 gr Benzol und 50 gr Aluminiumchlorid, jedoch wird das Reaktionsprodukt 48 Stunden stehen gelassen und dann wie gewöhnlich aufgearbeitet.

Es traten auch hier beim Eintragen in Eis die oben beschriebene blaue Farbe und die unlösliche Aluminiumverbindung auf.

Da das Reaktionsprodukt noch geringe Mengen Benzoylcyanid enthielt, wurde zu seiner Beseitigung die ätherische Lösung mit Natronlauge wiederholt durchgeschüttelt, wodurch

das Ketonitril in Natriumbenzoat übergeht. Lässt man das Reaktionsprodukt längere Zeit (3—4 Tage) stehen, so ist es frei von Ketonitril.

Aus der alkalischen Flüssigkeit schied sich nach dem Ansäuern 1,3 gr Benzoesäure aus, die zum Teil aus dem noch vorhandenen Ketonitril stammt.

Die ätherische Lösung des Reaktionsproduktes hinterlässt nach dem freiwilligen Abdunsten des Aethers 16 gr eines Öles, aus dem im Laufe eines Tages 5,3 gr Benzil auskrystallisierte, das aus Alkohol in gelben Nadeln vom F. 95° erhalten wurde.

Analyse. 0,1362 gr Substanz gaben 0,3982 gr CO_2 und 0,0568 gr H_2O.

Für $C_{14} H_{10} O_2$.

Gefunden	Berechnet
C = 79,74	C = 80,00
H = 4,63	H = 4,76.

Überführung in Benzilsäure: Man erhitzt das Diketon mit einem Überschuss alkoholischer Kalilauge, bis der Alkohol verdampft und eine klare Lösung erhalten ist. Beim Ansäuern fällt Benzilsäure aus, welche mit etwas Benzoësäure verunreinigt ist, die durch Kochen entfernt wird. Aus heissem Wasser umkrystallisiert: F. 150°.

Das so dargestellte Benzil gibt mit konzentrierter Schwefelsäure keine Färbung, wie es Bamberger[1]) auch für reines Benzil nachgewiesen hat.

Das vom rohen Benzil abfiltrierte Oel, das stark nach Nitril roch, gab beim Destillieren 3 gr einer gelblich gefärbten Fraktion 188° 195°, die als Benzonitril erkannt wurde. Im Kolben blieb ein beträchtlicher gelatinöser Rückstand zurück, der sich bei höherer Temperatur völlig zersetzte und aus dem kein kristallinisches Produkt erhalten werden konnte.

[1]) B. 32, 1809.

Tolil (p_2-Dimethylbenzil).

Angewendet: 50 gr Toluol und 50 gr Aluminiumchlorid. Die Versuchsbedingungen sind die gleichen wie beim Benzil beschrieben. Nach 2 Tagen wird das Reaktionsprodukt aufgearbeitet. Durch Schütteln mit Natronlauge konnten 1,7 gr p-Toluylsäure (F. 177°) seiner ätherischen Lösung entzogen werden.

Nach dem Abdestillieren des Aethers und Toluols erhielt ich 18 gr eines dunklen Oeles und daraus nach einigem Stehen 5 gr Tolil. Aus Alkohol kristallisierte es in gelben Tafeln (F. 104° — 105°).

Analyse: 0,1088 gr Substanz gaben 0,3224 gr CO_2 und 0,0598 gr H_2O.

Für $C_{16}H_{14}O_2$.

Gefunden	Berechnet
C = 80,91 %	C = 80,67 %
H = 6,11 %	H = 5,88 %.

Ueberführung in Tolilsäure: Die Ueberführung in Tolilsäure geschah nach derselben Methode wie beim Benzil beschrieben. Ich erhielt die p_2-Dimethylbenzilsäure durch Kristallisation aus heissem Wasser in farblosen Nadeln vom Schmp. 131°.

Das Filtrat vom rohen Tolil entwickelt beim Stehen Cyanwasserstoff und nach einigen Tagen scheiden sich wieder Kristalle aus, die hauptsächlich aus p-Toluylsäure und wenig Diketon bestanden. — Das rückständige Oel gab beim Fraktionieren unter normalem Druck noch 2,5 gr Nitril, das bei 210°—220° überging, während im Kolben eine teerige Masse zurückblieb.

c) Aethylbenzol, Dicyan und Aluminiumchlorid.

Ketonitril: Versuche, durch die Dicyanreaktion beim Aethylbenzol zu analogen Produkten zu gelangen, hatten nicht das beabsichtigte Ergebnis, obgleich der Kohlenwasserstoff sehr leicht in Reaktion tritt:

30 gr Aethylbenzol und 20 gr Aluminiumchlorid wurden der Reaktion in gewöhnlicher Weise unterworfen.

Die Reaktion verläuft unter gleichen Erscheinungen wie beim Benzol und Toluol. Beim Eintragen in Eis und Salzsäure erhielt ich keine Blaufärbung, die unlösliche Aluminiumverbindung war jedoch entstanden.

Aus der aetherischen Lösung wurde durch Ausschütteln mit Soda die Säure entfernt: es ergab sich 1,7 gr p-Äthylbenzoësäure (F. 111°) nach dem Ansäuern der alkalischen Flüssigkeit. Als Ätherrückstand hinterblieben 23 gr eines dunklen Öles, das nach Ketonitril roch.

Aus diesem schieden sich im Laufe von 4 Tagen unter steter Blausäureentwicklung kleine Mengen von p-Aethylbenzoesäure aus.

Bei der Kondensation von 6 gr Oel mit überschüssigem Anilin, entwich Blausäure. Das Reaktionsprodukt wurde der Wasserdampfdestillation unterworfen, und der Destillationsrückstand ausgeäthert. Es ergaben sich hierbei 0,2 gr p-Aethylbenzanilid, das aus Alkohol in seidigen Nadeln (F. 121°) krystallisierte. Aus dem Destillat konnte ich 1,4 gr p-Aethylbenzonitril (Kp. 119° 122°) gewinnen, indem die Flüssigkeit zur Entfernung überschüssigen Anilins mit HCl gewaschen, sodann ausgeäthert und der Aetherrückstand fractioniert wurde.

Bei der Vacuumdestillation gaben 15 gr des Oeles bei 20 mm:

Frakt.	Temp.	Ausbeute	Bemerkung
1.	185° — 200°	3 gr	Gelbes Oel
2.	200° — 215°	1 „	„
3.	215° — 230°	1 „	Gelbbraunes Oel
4.	230° — 275°	einige Tropfen	gelatinös.

Ketonitril liess sich aus keiner der Fraktionen erhalten.

Fraktionen 1, 2, 3 gaben bei der wiederholten Fraktionierung etwas Nitril.

Trotz verschiedener Modifikationen in den Versuchsbedingungen konnte ich das gesuchte Produkt nicht isolieren, wenngleich es, wie aus Obigem hervorgeht, gebildet worden ist.

Diketon: Die Versuchsanordnung war die gleiche wie beim Benzil beschrieben. Es wurden 15 gr Aethylbenzol und 10 gr Aluminiumchlorid angewendet. Beim Eintragen in Eis und Salzsäure fehlte die Blaufärbung, die unlösliche Aluminiumverbindung war jedoch wieder vorhanden.

Aus der ätherischen Lösung des Reaktionproduktes konnten nur Spuren von Säuren gewonnen werden. Der Aetherrückstand (19 gr) gab nach kurzem Stehen eine Kristallisation von 3 gr Substanz, die in Petroläther unlöslich ist. Aus Aceton und wenig Wasser kristallisiert die Substanz in hellgelben Nadeln (F. 174° — 175°). Sie fällt aus der Lösung sehr leicht ölig aus.

Analyse. 0,1191 gr Substanz gaben 0,3386 gr CO_2 und 0,0802 gr H_2O.

0,1358 gr Substanz gaben 16,9 cc. Stickstoff bei 7° und 752 mm Quecksilberdruck.

Für C_6H_7N.

Gefunden:	Berechnet:
C = 77,53 %	C = 77,41 %
H = 7,50 %	H = 7,52 %
N = 15,02 %	N = 15,04 %.

Die Kristalle geben mit konzentrierter Schwefelsäure eine intensive Rotfärbung, die beim Verdünnen mit Wasser verschwindet, wobei ein gelbes Oel ausfällt, das bald in Nadeln erstarrt.

Das rückständige Oel gab bei der Destillation nur noch 2,5 gr Nitril (Kp. 119° — 123°).

Es gelang mir nicht, das Diketon (p_2-Diäthylbenzil) zu erhalten.

d) Einfluss der Hitze auf die Dicyanreaktion.

Um den Einfluss der Hitze auf das bei der Dicyanreaktion gebildete Produkt kennen zu lernen, führte ich einen Versuch unter der zur Bildung von Benzoylcyanid notwendigen Bedingungen durch, liess das unzersetzte Reaktionsprodukt 2 Stunden stehen, und erhitzte sodann auf dem Wasserbade auf 70°—75° eine halbe Stunde lang. Zur Anwendung gelangten 50 gr Benzol und 30 gr Aluminiumchlorid. Bei ungefähr 55° trat lebhafte Gasentwicklung ein.

Das entweichende Gas, von dem nur ein kleiner Teil Chlorwasserstoff ist, konnte über Kalilauge aufgefangen werden, ist farblos, brennbar mit schwach leuchtender Flamme, und gab mit ammoniakalischer Kupferchloridlösung keinen Niederschlag (kein Acetylen).

Auf die weitere Untersuchung dieses Gases bin ich nicht eingegangen. Zwischen 65° - 70° entweichen dicke Nebel von Chlorwasserstoffgas. Die noch vorhandene geringen Mengen von freiem Aluminiumchlorid gingen nicht mehr in Lösung. Beim Eintragen dieses Reaktionsproduktes in Eis und Salzsäure trat, eine vorübergehende grün-blaue Färbung auf, die bald einer dunkelroten Farbe Platz macht. Cyanwasserstoff entweicht in grossen Mengen. Ist das Eis salzsäurefrei, so ist die blaue Farbe beständig, jedoch entweicht auch in diesem Falle Cyanwasserstoff.

Beim Ausäthern bleibt ein Teil des Reaktionproduktes ungelöst. Ich fügte Aceton hinzu (Aceton/Aether = $^1/_2$), wodurch Lösung erzielt wurde, abgesehen von einer kleinen Menge (1,3 gr) einer grau-grünen Substanz, die sich als die unlösliche Aluminiumverbindung erwies.

Die tiefblau gefärbte Aetheracetonlösung wurde mit Wasser wiederholt ausgeschüttelt, wodurch die blaue Farbe vollständig in das Wasser übergeht, während die obere Schicht grünlich-gelb wird, die zur Entfernung von Säuren mit Sodalösung gewaschen wird.

Die alkalische Flüssigkeit ergab beim Ansäuern 14,3 gr Benzoesäure (F. 122°).

Die aetherische Lösung hinterliess nach dem Abdunsten ungefähr 17 gr von einem dicken dunkelroten Oel, aus dem in wenigen Stunden 2 gr Substanz auskristallisierte, die durch Waschen mit Aether, worin sie fast unlöslich ist, von Verunreinigungen befreit wird.

Der Körper wird aus heissem Aceton (farblose Nadeln) umkristallisiert, derart dass man zu der heissen Acetonlösung vorsichtig wenig Wasser hinzufügt, da grössere Mengen Wasser ihn stets ölig ausfallen lassen.

Bei 150° färbt sich die Substanz grün, und sodann mit steigender Temperatur unter Zusammensintern allmählich blau; sie schmilzt bei 188°—190° unter Zersetzung und starkem Aufschäumen zu einer klaren dunkelblauen beständigen Schmelze, die durch konzentrierte Schwefelsäure gelb, in der Wärme rosa gefärbt wird. Das blaue Zersetzungsprodukt ist in Aether und Aceton leicht löslich. Dem unzersetzten Körper wird durch konzentrierte Schwefelsäure eine gelbe Färbung erteilt, die auch in der Wärme bestehen bleibt. Er ist leicht löslich in Alkohol, schwerer in heissem Aether und in Benzol, aus dem er stets ölig ausfällt und dann glasartig erstarrt.

Analyse: I. 0,1144 gr Substanz gaben 0,3212 gr CO_2 und 0,0645 gr H_2O.

II. 0,1195 gr Substanz gaben 0,3339 gr CO_2 und 0,6620 gr H_2O.

III. 0,1156 gr Substanz gaben 17,6 ccm Stickstoff, bei 11° und 750 mm Quecksilberdruck.

Gefunden:		Berechnet für C_5H_5N:
C = 76,50 % I.;	76,19 % II.	C = 76,00 %.
H = 6,26 % I.;	6,15 % II.	H = 6,32 %.
N = 17,81 % III.		N = 17,72 %.

Erhitzt man die Substanz mit alkoholischer Kalilauge und verjagt den Alkohol, so wird eine klare Lösung erhalten, die beim Ansäuern einen Niederschlag ergibt, der aus Wasser in Nadeln (F. 140° –141°) kristallisiert. Die wässerige Lösung enthält freie Blausäure.

Das von den Kristallen befreite dunkelrote Oel entwickelte andauernd Blausäure und schied nach einigen Tagen eine kleine Menge von Benzoësäure und vom blauschmelzenden Körper aus. Die zurückbleibende Flüssigkeit gab beim Fraktionieren unter normalem Druck 4 gr Benzonitril (Kp. 189°—192°), während die mehrmals erwähnte gelatinöse Masse im Kolben zurückblieb.

Untersuchung des blauen wässerigen Auszuges.

Die oben erhaltene blaue Lösung ist colloidal; eine Prüfung mit dem Ultramikroskop zeigte die Anwesenheit von hellglänzenden Mikronen. Die Flüssigkeit ist sehr lichtbeständig, nach fünfwöchentlichem Stehen im direkten Tageslichte war sie kaum verändert.

Beim Erwärmen verblasst jedoch die Farbe und kehrt beim Abkühlen nicht wieder zurück, ebenso wirkt konzentrierte Salzsäure in der Kälte oder verdünnte Salzsäure in der Wärme, während Alkalilauge in der Kälte kaum angreift, in der Hitze aber gleichfalls zerstörend wirkt. Reduktionsmittel wie Zinkstaub und Natronlauge bewirken Entfärbung, durch Oxydation lässt sich die Farbe nicht wieder herstellen. Durch Petroläther kann der Farbstoff dem Wasser entzogen werden, woraus er beim Abdampfen als blaue glasartige Masse hinterbleibt. Aether allein nimmt ihn nicht aus dem Wasser; fügt man aber einige Tropfen verdünnte Salzsäure hinzu, so geht er nahezu vollständig in die Aetherschicht und die wässerige Lösung wird fast farblos. Durch Chlorammonium oder konzentrierte Kochsalzlösung lässt sich der Farbstoff aus seiner wässerigen Lösung als blaue amorphe Masse ausfällen, die

getrocknet, eine schöne indigoblaue Substanz mit mettallischem Glanze darstellt, die beim Aufstreichen auf Porzellan einen hellblauen Strich gibt.

Sie schmilzt von 145°—148° ohne Zersetzung zu einer klaren blauen Flüssigkeit. Das Pulver ist fast unlöslich in Wasser, leicht löslich in Aceton, Aether, Alkohol, Eisessig. Aus der Aceton- oder Aetherlösung kann der Farbstoff dann wieder mit Wasser ausgezogen werden.

Mit konzentrierter Schwefelsäure hellgelbe Farbe, in der Wärme rosa.

Ueber die färbenden Eigenschaften des Farbstoffes liess sich folgendes feststellen:

Seine wässerige Lösung färbt Chromwolle hellblau, Baumwolle wird substantiv gefärbt.

Auch in schwach alkalischer Lösung werden Wolle und Baumwolle mit gleicher Farbe gefärbt. Diese Färbungen sind sehr beständig gegen Licht, Wasser und Seife. Durch verdünnte Salzsäure, Schwefelsäure, Kalilauge werden sie selbst nach zwei Tagen nicht verändert. Verdünnte HNO_3 führt die blaue Farbe der Baumwolle allmählich in gelb und der Chromwolle in grüngelb über.

Der oben beschriebene Körper von der empirischen Zusammensetzung C_5H_5N gab eine blaue Schmelze, die sämtliche Eigenschaften des eben behandelten Farbstoffs hat, so dass höchstwahrscheinlich beide Körper in naher Beziehung zueinander stehen oder identisch sind.

Toluol und Dicyan.

Die Versuchsbedingungen waren die gleichen wie beim vorstehenden Benzolversuch. Zur Anwendung gelangten 50 gr Toluol und 40 gr Aluminiumchlorid.

Ich erhielt ein dunkelrot gefärbtes syrupöses Produkt, das in üblicher Weise aufgearbeitet wurde. Beim Eintragen in Eis trat die blaue Farbe nicht auf, die unlösliche Aluminiumverbindung war jedoch vorhanden, und die Flüssig-

keit roch stark nach Blausäure. Der aetherischen Lösung des Reaktionsproduktes wurden durch Soda 9,3 gr p-Toluylsäure entzogen.

Nach dem Abdestillieren des Aethers und Toluols hinterbleiben 25 gr eines dunkelrot gefärbten Oeles, welches stark nach Nitrilen riecht. Beim Stehen an der Luft scheiden sich nach einigen Tagen Kristalle von p-Toluylsäure aus unter steter Cyanwasserstoffentwicklung. Die Gesamtausbeute an Säure aus dem Oele betrug 13,6 gr.

Das zurückbleibende dunkelrote Oel wurde im Vakuum destilliert. Bei 15 mm Druck gingen von 125°—135° 5 gr p-Toluylcyanid (F. 38°) über, während ein harziger Rückstand im Kolben blieb, der sich bei steigender Temperatur zersetzte.

Bei diesem Versuch war also, im Gegensatz zum entsprechenden Benzolversuch, keine blauschmelzende Substanz und kein Farbstoff gebildet worden.

Die unlösliche Aluminiumverbindung.

Bei sämtlichen Dicyanreaktionen trat eine gelblichgrüne unlösliche Verbindung in der Schicht zwischen aetherischer Lösung des Reaktionprodukts und wässeriger Lösung auf. Qualitativ wurden in dieser Substanz Aluminium, Kohlenstoff und Stickstoff nachgewiesen. Sie war in allen versuchten Flüssigkeiten unlöslich, selbst von konzentrierter Salzsäure wird sie kaum angegriffen, während konzentrierte Schwefelsäure das Produkt unter starkem Aufschäumen und Gasentwicklung aufnimmt. Man erhält so eine gelbbraune Lösung, die beim Zusatz von Wasser eine milchige Trübung gibt, die sich nicht von Aether aufnehmen lässt

Rosenthal[1]) beobachtete bei der Einwirkung von Cyangas auf Diphenyl ein analoges Produkt von den gleichen Eigenschaften.

[1]) Diss. Halle 1909, S. 31.

Kondensation von Benzoylcyanid mit aromatischen Kohlenwasserstoffen.

a) Benzoylcyanid, Benzol und Aluminiumchlorid in der Kälte.

Benzil: Man gibt zu einer Mischung von 12 gr Benzol und 1 gr Aluminiumchlorid allmählich unter steter Kühlung mit Eiswasser 0,5 gr Benzoylcyanid und leitet eine halbe Stunde trockenen Chlorwasserstoff in der Kälte langsam ein.

Nach einstündigem Stehen erfolgte die Aufarbeitung des dunkelroten zähflüssigen Reaktionsprodukts, dessen ätherischer Lösung geringe Mengen von Benzoësäure entzogen wurden.

Nach dem Verdunsten des Aethers und Benzols hinterblieben 0,6 gr gelbbrauner Krystalle, die aus Alkohol in gelben Nadeln (F. 95 °) krystallisierten. Sie erwiesen sich als Benzil, das noch durch Ueberführung in Benzilsäure (F. 149 °—150 °) identifiziert wurde.

Die Reaktion vollzieht sich auch ohne Chlorwasserstoff; man lässt in diesem Falle das Reaktionsgemisch 24 Stunden in der Kälte stehen, wenngleich hierbei stets ein gewisser Teil des Benzoylnitrils unangegriffen bleibt.

b) Benzoylcyanid, Benzol und Aluminiumchlorid in der Hitze.

Verbindung $C_{20}H_{15}N$: Man löst 5 gr Benzoylcyanid in 25 gr Benzol und 25 gr Schwefelkohlenstoff, und fügt allmählich 5 gr feingepulvertes Aluminiumchlorid hinzu.

Es tritt heftige Chlorwasserstoffentwicklung ein, und die Temperatur steigt auf 55 °—60 °. Sodann wird eine

Stunde auf dem Wasserbade am Rückflusskühler erwärmt bis zur Beendigung der Salzsäureentwicklung, und das zähflüssige Reaktionsprodukt in gewöhnlicher Weise unter Zugabe von Aether zum Benzol aufgearbeitet. Zur Entfernung des noch unzersetzten Ketonitrils und der Säure wurde mit verdünnter Natronlauge ausgeschüttelt. Ich erhielt 0,8 gr Benzoësäure. Nach dem Verdunsten des Aethers und Benzols erhielt ich 2,7 gr einer gelbbraunen krystallisierten Substanz, die nach dem Waschen mit Petroläther zur Befreiung von einem verunreinigenden dicken Oele fast farblos wurde. Sie enthielt kein Benzil, und bei der Dampfdestillation der rohen Kristallmasse konnte im Destillat kein Benzophenon durch Hydroxylamin nachgewiesen werden.

Der Körper ist fast unlöslich in Petroläther und kaltem Aether, leichter in Benzol, Alkohol und heissem Aether.

In Aceton löst er sich leicht auf, krystallisiert jedoch beim Erkalten nur unter vorsichtigem Zusatz von Wasser aus; mehr Wasser füllt die Substanz als milchiges Oel aus, das beim Schütteln kristallinisch erstarrt. Aus Aceton und wenig Wasser in monoklinen Tafeln (F. 127°—128°).

Analyse: I. 0,1409 gr Substanz gaben 0,4603 gr CO_2 und 0,0716 gr H_2O.

II. 0,1050 gr Substanz gaben 0,3431 gr CO_2 und 0,0593 gr H_2O.

III. 0,1812 gr Substanz gaben 7,8 ccm Stickstoff bei 12° und 752 mm Quecksilberdruck.

Gefunden:

C = 89,09 % (I); 89,21 % (II)
H = 5,64 % (II); 5,42 % (II)
N = 5,02 % (III);

Berechnet für $C_{20}H_{15}N$;

C = 89,22 %
H = 5,58 %
N = 5,21 %

Molekulargewichtsbestimmung:

I. 0,2638 gr Substanz in 26,4783 gr Benzol zeigten eine Gefrierpunktsdepression um 0,19°.

II. 0,5436 gr Substanz in 26,4783 gr Benzol zeigten eine Gefrierpunktsdepression um 0,38°,

Molekulargewicht für $C_{20} H_{15} N$.

Gefunden:	(I) 267	Berechnet:
	(II) 276	269.

Die Reaktion lässt sich auch in der Weise durchführen, dass man die Mischung der reagierenden Substanzen einen Tag bei gewöhnlicher Temperatur stehen lässt und dann eine Stunde auf 40°—60° erwärmt. Jedoch ist auf diese Weise die Ausbeute an kristallisiertem Produkt geringer, dass durch eine grössere Menge eines dicken rotbraunen Oels verunreinigt ist.

Benzoylcyanid und Toluol. Verbindung $C_{20} H_{19} N$.

a) Reaktion in der Kälte: Man gibt zu einem gut mit Eis gekühltem Gemisch von 25 gr Toluol und 15 gr feingepulvertem Aluminiumchlorid allmählich 3 gr Benzoylcyanid. Es trat wieder starke Chlorwasserstoffentwicklung ein, während sich das Reaktionsgemisch dunkelrot färbte. Nach 24 stündigem Stehen in Eis erfolgt Aufarbeitung in bekannter Weise. Beim Ausschütteln mit Aether wird zweckmässigerweise Benzol zugesetzt, da das Reaktionsgemisch so besser in Lösung geht. Bei dieser Reaktion traten geringe Mengen der unlöslichen Aluminiumverbindung auf. Nach dem freiwilligen Verdunsten der Aether-Benzollösung erhielt ich 3,7 gr kristallisierte Substanz von gelbbrauner Farbe. Nach dem Waschen mit Petroläther hinterblieben fast rein weisse Kristalle, die aus Aceton und wenig Wasser in schönen monoklinen Tafeln erhalten wurden. Schmelzpunkt 132°—133°. Das

Produkt ist in kaltem Aether schwer, in heissem leichter löslich, woraus es gleichfalls in monoklinen Tafeln kristallisiert.

Analyse: 0,1301 gr Substanz gaben 0,4236 gr CO_2 und 0,0714 gr H_2O.

0,1978 gr Substanz gaben 8,3 ccm Stickstoff bei 12,6° 759 mm Quecksilberdruck.

Für $C_{20}H_{19}N$.

Gefunden:	Berechnet
C = 88,93%;	C = 88,88%
H = 6,18%;	H = 6,38%
N = 4,96%;	N = 4,71%.

Ein Keton oder Diketon konnte in der Reaktionsmasse nicht aufgefunden werden.

Molekulargewichtsbestimmung:

I. 0,2647 gr Substanz in 20,1070 gr Benzol zeigten eine Gefrierpunktserniedrigung um 0,23°.

II. 0,6003 gr Substanz in 20,1070 gr Benzol zeigten eine Gefrierpunktsdepression um 0,54°.

Molekulargewicht für $C_{22}H_{19}N$.

Gefunden:		Berechnet:
	I. 292	
	II. 281	297.

b) Reaktion in der Wärme. Es wurden 5 gr Benzoylcyanid, 50 gr Toluol und 30 gr Aluminiumchlorid angewendet, die wie bei a) zur Reaktion kamen. Der Versuch wurde ohne Kühlung durchgeführt, die Reaktionserscheinungen waren dieselben wie oben beschrieben, die Temperatur stieg bis auf 40°. Nach beendetem Eintragen wird eine halbe Stunde auf 50°–60° erwärmt, die Gasentwicklung war jetzt beendet, der grösste Teil des Aluminiumchlorids war in Lösung gegangen und die Flüssigkeit hatte Syrupkonsistenz. Von der Aluminiumverbindung wurden wieder geringe Mengen (0,4 gr) erhalten. Die Ausbeute an kristallisiertem Produkt betrug 6,9 gr, das

sich mit obigem identisch erwies. Aus Aceton-Wasser farblose monokline Tafeln: F. 132°—133°.

Es zeigt sich also, dass auch in der Hitze die Reaktion den gleichen Verlauf wie in der Kälte hatte. Jedoch war in diesem Falle das Reaktionsprodukt von grösseren Mengen des harzigen Oeles verunreinigt, das leicht durch Petroläther entfernt werden kann.

Benzoylcyanid und Aethylbenzol. Verbindung $C_{24}H_{23}N$.

a) Reaktion in der Kälte: Man löst 15 gr Aethylbenzol in 10 gr Schwefelkohlenstoff, gibt 10 gr Aluminiumchlorid hinzu, und trägt unter Kühlung allmählich 2 gr Benzoylcyanid unter Umschütteln ein.

Der weitere Reaktionsverlauf ist der gleiche wie bei dem analogen vorigen Versuche.

Die Reaktionsmasse wird nach 24 Stunden aufgearbeitet und gibt 3,2 gr einer gelblich klebrigkristallinischen Masse, die nach dem Waschen mit Petroläther nahezu farblose Kristalle hinterlässt. Aus Aceton und wenig Wasser monokline Tafeln; F. 109° - 110°. In kaltem Aether ist das Produkt so gut wie unlöslich, in heissem dagegen besser als die entsprechende Methylverbindung. Durch mehrstündiges Erhitzen mit alkoholischer Kalilauge wird der Körper nicht verändert.

Analyse: 0,1328 gr Substanz gaben 0,4265 gr CO_2 und 0,0922 gr H_2O.

0,1812 gr Substanz gaben 7,2 ccm Stickstoff bei 10,2° und 758 mm Quecksilberdruck.

Für $C_{24}H_{23}N$.

Gefunden:	Berechnet:
C = 87,58%	C = 87,86%
H = 7,71%	H = 7,54%
N = 4,74%	N = 4,59%.

b) Reaktion in der Hitze: Angewendet wurden 3 gr Benzoylcyanid, 25 gr Aethylbenzol und 15 gr Aluminiumchlorid. Der Versuch wurde in der gleichen Weise, wie bei der entsprechenden Methylverbindung beschrieben, durchgeführt. Es ergab sich ein syrupöses Produkt, aus dem ich folgende Bestandteile isolierte:

1. Spuren von Benzoesäure,
2. 0,2 gr unlösliche Al-Verbindung,
3. 3,9 gr gelblich-braune Kristalle, die aus Aceton-Wasser in farblosen Tafeln kristallisierten: F. 109°—110°, d. h. auch hier ist der Reaktionsverlauf in Kälte und Wärme der gleiche, entsprechend den Ergebnissen des vorigen Versuches.

Untersuchung des Reaktionsproduktes aus Benzoylcyanid und Benzol bezw. Anisol.

Ich vermutete, dass die Verbindung $C_{20}H_{15}N$ identisch sein könnte mit Triphenylacetonitril (F. 127,5°), mit dem es in der empirischen Formel sowie im Schmelzpunkt übereinstimmt.

Triphenylacetonitril wurde nach E. u. O. Fischer[1]) aus Triphenylchlormethan und Quecksilbercyanid dargestellt und mit der Verbindung $C_{20}H_{15}N$ verglichen.

	$(C_6H_5)_3CCN$	$C_{20}H_{15}N$
Schmelzp.	127,5°	127°—128°
Kristallform	dreiseit. Prismen	monokline Tafeln
Red. mit Alk. + Na .	$(C_6H_5)_3CH+HCN$	unverändert
Conc. H_2SO_4 . . .	Gelbfärb. i. d. Kälte	nicht gefärbt
50 Stund. mit Alkohol u. Kalilauge erhitzt	$(C_6H_5)_3C-CONH_2$	unverändert
Mischprobe	1 Teil + 1 Teil:	F. 94°—101°
In Alkohol	unlöslich	schwer löslich
In heissem Petroläther	löslich	spurenweise lösl.
In Benzol	leicht löslich	leicht löslich
In Chloroform . . .	„ „	„ „

Aus der Tabelle ist klar ersichtlich, dass beide Verbindungen nicht identisch sein können.

Ich versuchte deshalb durch folgende weitere Versuche den Reaktionsmechanismus aufzuklären.

[1]) Ann. 194, 260.

Verhalten gegen Salzsäure.

a) Man löst 1 gr Substanz in Eisessig, erhitzt am Rückflusskühler zum Sieden und leitet 15 Stunden lang einen Strom getrockneten Chlorwasserstoffgases ein. Hierauf wird die gelblich-braune Lösung mit Wasser versetzt. Die Flüssigkeit scheidet ein Oel aus, das bald kristallinisch erstarrt, und sich als unveränderter Körper erwies (F. 126° – 127°).

b) 1 gr Substanz wird mit einem Ueberschuss von rauchender Salzsäure 6 Stunden im geschlossenen Rohr auf 220° erhitzt. Nach dem Erkalten verdünnt man mit Wasser und äthert aus. Die saure Lösung entwickelte beim Uebersättigen mit Kalilauge wenig Ammoniak, der ätherischen Lösung konnten durch Sodalösung geringe Mengen von Benzoesäure entzogen werden. Nach dem Verdunsten des Aethers hinterblieben 0,75 gr unveränderter Körper. Wurde der Körper in Eisessig gelöst, der mit HCl gesättigt war, und die Lösung auf 200° in der Bombe erhitzt, so verläuft die Reaktion in genau derselben Weise, wie oben beschrieben.

Verhalten gegen Alkalien.

a) Eine Lösung von 3 gr Substanz in 50 gr Alkohol und 40 gr 40prozentiger Kalilauge wird 50 Stunden am Rückflusskühler zum Sieden erhitzt. Nach beendetem Kochen konnte in der Flüssigkeit keine Blausäure nachgewiesen werden. Aus der gelblich gefärbten Lösung scheidet sich nach dem Abdestillieren des Alkohols eine krystallinische Masse aus, die aus Aceton-Wasser in den für die Verbindung $C_{10}H_{15}N$ charakteristischen monoklinen Tafeln kristallisiert (F. 127° — 128°).

b) Der Versuch, eine Spaltung durch schmelzendes Alkali herbeizuführen, hatte folgendes Ergebnis:

0,3 gr Substanz werden mit Kaliumhydroxyd im Silbertiegel zum Schmelzen erhitzt, der mit einer durch Wasser

gekühlten Schale bedeckt ist. In den entweichenden empyreumatischen Dämpfen war ein wenig Ammoniak nachzuweisen, während ein Teil des Körpers sich als Sublimat an der Schale abgeschieden hatte. Die Schmelze enthielt neben Spuren von Benzoesäure eine kleine Menge unzersetzter Substanz.

Verhalten gegen Oxydationsmittel.

a) Eine Lösung der Substanz in reinem Aceton wird mit Kaliumpermanganat versetzt und auf 50° erwärmt. Eine Oxydation des Körpers war selbst nach 4 Tagen nicht eingetreten.

b) Eine Oxydation mit Chromsäure verlief folgendermassen:

Die Lösung der Substanz (2 gr) in Eisessig und wenig Wasser wird allmählich mit Chromsäurecanhydrid versetzt und 2 Stunden am Rückflusskühler auf dem siedenden Wasserbade erhitzt. Die dunkle Lösung wird in die fünffache Menge Wasser eingetragen, sodann ausgeäthert, und die ätherische Lösung wiederholt mit Wasser, zur Entfernung der Säuren, mit Alkali ausgeschüttelt.

Aus der ätherischen Lösung wurden 1,8 gr der unveränderten Substanz gewonnen. Aus der alkalischen Lösung schied sich nach dem Ansäuern eine geringe Menge von Benzoësäure (keine Phtalsäure[1]) aus.

Die essigsauren Auszüge hinterliessen beim Eindampfen keinen Rückstand.

Verhalten gegen Reduktionsmittel.

a) Reduktionsmittel wie Zinkstaub und Eisessig, Natrium und Alkohol, und Natriumamalgam, waren ohne merkliche Einwirkung auf die Substanz.

b) 0,5 gr Substanz werden mit 10 ccm Jodwasserstoffsäure (Sp.-Gew. 1,7) zum Sieden am Rückflusskühler erhitzt, wobei der Körper in der Säure schmilzt. Nach dem Er-

[1]) Trennung von Benzosäure und Phtalsäure. Zincke, Ann. 226, 53.

kalten verdünnt man mit Wasser; es fällt ein schmieriges Produkt aus, das mit Aether aufgenommen wird. Die ätherische Lösung wird zur Entfernung von Jod mit wässeriger schwefliger Säure und sodann mit Sodalösung gewaschen. Letztere enthielt keine organische Säure. Aus dem Aether wurde der unveränderte Körper (0,4 gr) zurückerhalten.

Ferner erhitzte ich eine Mischung von 1,5 gr der Substanz, 10 ccm Jodwasserstoffsäure (Sp.-Gew. 1,8) und 2 gr roten Phosphor 6 Stunden in der Bombe auf 170°—180°.

Der Versuch hatte das gleiche negative Ergebnis. Die im Rohre ausgeschiedenen weissen Kristalle erwiesen sich als Phosphoniumjodid.

c) Ein Reduktionsversuch mit Bromwasserstoff in geschlossenem Rohr (Substanz in Eisessig gelöst) verlief ebenfalls ohne Spaltung.

Weitere Versuche.

Ich versuchte schliesslich festzustellen, in welcher Weise der Stickstoff gebunden ist.

a) Man erhitzt eine Mischung von 0,5 gr Substanz 5 gr Essigsäureanhydrid, und 3 gr wasserfreiem Natriumacetat 2 Stunden über freier Flamme am Rückflusskühler zum Sieden. Hierauf wurde die Lösung mit Wasser zersetzt, mit Soda alkalisch gemacht und ausgeäthert. Die ätherische Lösung ergab 0,35 gr unzersetzte Substanz (F. 126°—127°).

b) 0,5 gr der Verbindung werden mit 5 gr Benzoylchlorid 8 Stunden über freier Flamme am Rückflusskühler erhitzt. Sodann wird mit Soda alkalisch gemacht und die Flüssigkeit ausgeäthert. Es wurde aus der Aetherlösung fast die gesamte Menge unveränderter Substanz zurückgewonnen.

c) Eine NH_2-Gruppe liess sich durch salpetrige Säure nicht nachweisen: Die Substanz wurde in Eisessig gelöst

und die Lösung mit N_2O_3 (aus arseniger Säure und Salpetersäure) gesättigt und über Nacht stehen gelassen. Es fand keine Reaktion statt.

Einwirkung von Salpetersäure: Verbindung $C_{20}H_{14}N_2O_2$.

Man versetzt 10 gr Substanz mit 80 gr Salpetersäure (Sp.-Gew. 1,51) ohne die heftig eintretende Reaktion durch Kühlung zu hemmen. Die Kristalle gehen bald unter Zischen in Lösung, die Flüssigkeit wird heiss, und entwickelt N_2O_3-Dämpfe. Sodann lässt man sie 24 Stunden bei Zimmertemperatur stehen und verdünnt dann stark mit Wasser. Es fällt ein gelblich weisser kristallinischer Niederschlag aus, der sich noch bei der Neutralisation mit Soda vermehrt. Die abfiltrierten Kristalle wurden wiederholt mit Äther verrieben, aus dem etwa 0,2 gr unveränderter Körper zurückerhalten wurden.

Der ätherunlösliche Rückstand (9 gr) wurde durch Kristallisation aus Aceton, worin er weniger löslich als das Ausgangsprodukt ist, in gelblichweissen monoklinen Prismen (F. 118°—119°) erhalten, die nicht die Eigenschaft der Verbindung $C_{20}H_{15}N$, unterkühlte Schmelzen zu bilden, haben.

Analyse: I. 0,1591 gr Substanz gaben 0,4460 gr CO_2 und 0,0636 gr H_2O.

II. 0,1392 gr Substanz gaben 0,3894 gr CO_2, und 0,0573 gr H_2O.

III. 0,1531 gr Substanz gaben 11,7 ccm Stickstoff bei 20° und 759 mm Quecksilberdruck.

Gefunden:	Berechnet für $C_{20}H_{14}N_2O_2$:
C = 76,44 % (I); 76,29 % (II)	C = 76,43 %
H = 4,44 % (I); 4,58 % (II)	H = 4,46 %
N = 8,72 % (III)	N = 8,91 %.

Die Analyse zeigt, dass eine Nitrogruppe in die Verbindung eingetreten ist.

Reduktion der Nitroverbindung: Verbindung $C_{20}H_{16}N_2$.

Man erwärmt eine Lösung von 2 gr der Substanz in Eisessig mit einer Lösung von Chlorwasserstoff, Zinnchlorür in Eisessig, auf dem Wasserbade und fährt mit der Zugabe des $SnCl_2$ fort, bis ein Ueberschuss desselben nachgewiesen werden kann, und eine Probe der Lösung beim Verdünnen mit Wasser keinen Niederschlag von Nitroprodukt mehr gibt. Hierauf wird das Reduktionsprodukt in Wasser eingetragen, und mit Alkalilauge bis zur Lösung des Zinnhydroxyds versetzt. Es scheidet sich ein gräulicher, in Salzsäure leicht löslicher Niederschlag aus, welcher aus Aceton in büschelförmig angeordneten weissen Nadeln kristallisiert. Die Salzsäurelösung diazotiert, gibt mit β-Naphtol eine schön rote Diazolösung. Die Substanz hat keinen bestimmten Schmelzpunkt: sie färbt sich bei 160° gelb, dann braun, und verkohlt bei 300° ohne vorhergehendes Schmelzen. Vorstehende Untersuchung hatte also kein Ergebnis, das über die Konstitution Aufklärung geben konnte.

Einwirkung von Bromwasserstoff auf die Verbindung $C_{22}H_{19}O_2N$. Verbindung $C_{20}H_{15}O_2N$.

Rosenthal[1]) hat nun bei der Verbindung $C_{22}H_{19}O_2N$ aus zwei Molekülen Anisol und einem Molekül Benzoylcyanid durch Jodwasserstoffsäure ein entalkyliertes stickstofffreies Reduktionsprodukt von der Zusammensetzung $C_{22}H_{18}O_2$ erhalten, das eine Diacetylverbindung liefert. Ich habe die Versuche Rosenthals fortgesetzt.

Stoermer[2]) hat gefunden, dass Bromwasserstoffsäure die Phenoläther besser zu spalten vermag als Chlorwasser-

[1]) Diss. Halle 1909 S. 38.
[2]) B. 41, 321.

stoffsäure. Ich habe deshalb versucht, diese Methode auf die neue Verbindung anzuwenden.

Versuchsanordnung: 12 gr Substanz werden in soviel Eisessig (120 gr) gelöst, dass beim Abkühlen keine Abscheidung erfolgt. Zu der Lösung werden 25 ccm einer 48prozentigen wässerigen Bromwasserstofflösung gegeben; es tritt eine milchige Trübung ein, die beim Erwärmen leicht verschwindet. Die Mischung wird sodann $1^1/_2$ Stunden am Rückflusskühler erhitzt. Zunächt bildet sich eine klare gelbliche Lösung, aus der sich ölige Tropfen abscheiden, die nach etwa einer halben Stunde verschwinden. Die Flüssigkeit nimmt nun allmählich eine klare gelbbraune Farbe an.

Nach beendetem Erhitzen wird die Reaktionsflüssigkeit in Wasser eingetragen, es fällt ein milchiger Niederschlag aus, der sich beim Schütteln zu einer klebrigen braunen Masse zusammenballt. Die Essigsäure wird durch Sodalösung abgestumpft und das Reaktionsprodukt mit Aether aufgenommen. Die ätherische Lösung wird durch Schütteln mit schwefliger Säure und Wasser von Brom und überschüssigem Bromwasserstoff befreit. Man erhält nach dem Verdunsten des Aethers ein nahezu farbloses Oel, das nach einigen Tagen im Vakuumexsikkator zu einer glasigen Masse erstarrt, die in Eisessig, Benzol, Aether, Aceton usw. leicht löslich ist, doch aus keinem versuchten Lösungsmittel kristallisiert werden konnte. Das Produkt fällt stets ölig aus und wird erst nach einigen Tagen wieder teilweise kristallinisch. Aus Aether unter Zugabe von Tierkohle umgelöst, ergibt sich eine, nach kurzem Stehen teilweis kristallinische Masse, die den Schmelzpunkt $156^0 — 158^0$ zeigt und vor dem Schmelzen erweicht.

Mit konzentrierter Schwefelsäure dunkelrote Färbung, die beim Zusatz von Wasser verschwindet.

Die Substanz ist stickstoffhaltig. Der Körper löst sich leicht in verdünnter Natronlauge, woraus er durch Kohlen-

dioxyd als weisser flockiger Niederschlag ausgefällt wird. Die alkoholische Lösung gibt mit Eisenchlorid eine dunkelrote Färbung (Vorhandensein von Phenolgruppen). Da ein reines Präparat nicht erhalten werden konnte, stellte ich zum Zwecke der Analyse und Charakterisierung die Diacetylverbindung dar.

Acetylierung der Verbindung $C_{20}H_{15}O_2N$.

Man erhitzt eine Mischung von 4 gr Substanz, 13 gr Essigsäureanhydrid und 3 gr wasserfreiem Natriumacetat 2 Stunden zum Sieden am Rückflusskühler, zerlegt die Reaktionsflüssigkeit mit Wasser, stumpft die Essigsäure mit Sodalösung ab, und äthert die Flüssigkeit aus.

Nach dem Verdunsten des Aethers hinterbleiben 4 gr eines Oeles, das bald zu nadeligen Aggregaten erstarrt. Die Masse ist in Aceton leicht, in Petroläther, Methyl- und Aethylalkohol schwer löslich. Aus den meisten Lösungsmitteln fällt das Produkt beim Umkristallisieren ölig aus. Aus Methylalkohol und wenig Wasser feine weisse Nadeln F. 64°—65°.

Analyse: (1) 0,1388 gr Substanz gaben 0,3796 gr CO_2 und 0,0626 gr H_2O.

(2) 0,1502 gr Substanz gaben 0,4114 gr CO_2 und 0,0676 gr H_2O.

(3) 0,1982 gr Substanz gaben 6,6 ccm Stickstoff bei 18° und 760° mm Quecksilberdruck.

Gefunden:

C = 74,58% (1); 74,70% (2)
H = 5,01% (2); 5,00% (2)
N = 3,81% (3)

Berechnet für $C_{24}H_{19}NO_4$:

C = 74,80%
H = 4,93%
N = 3,63%.

Da die Verbindung $C_{22}H_{19}O_2N$ zwei Methoxygruppen enthält,[1]) sind in dem Diacetylprodukt höchstwahrscheinlich zwei Acetylgruppen vorhanden, woraus sich für das Bromwasserstoff-Reaktionsprodukt die Formel $C_{20}H_{15}O_2N$ ergibt.

Einwirkung von Jodwasserstoff auf das Spaltungsprodukt $C_{20}H_{15}O_2N$: Verbindung $C_{20}H_{18}O_2$.

1 gr Substanz wird mit 10 ccm Jodwasserstoffsäure (Sp.-Gew. 1,9) $1^1/_2$ Stunde am Rückflusskühler gekocht. Der Körper schwimmt zunächst als Oel in der Flüssigkeit, bald scheidet sich eine gelbgefärbte kristallinische Masse aus, die lebhaftes Stossen verursacht.

Der Kolbeninhalt wird stark mit Wasser verdünnt und die Kristallmasse (0,8 gr) abfiltriert. Im Filtrat konnte Ammoniak nachgewiesen werden. Das Produkt ist leicht löslich in Aether, Aceton, Methyl- und Aethylalkohol, fast unlöslich in Petroläther. Aus Methylalkohol und wenig Wasser: prismatische Nadeln F. 201°—202°.

Der Körper löst sich leicht in verdünnter Natronlauge, woraus ihn Salzsäure wieder als flockiger Niederschlag abscheidet.

Die erhaltene Verbindung erwies sich in Eigenschaften und Schmelzpunkt mit dem von Rosenthal erhaltenen Reaktionsprodukt $C_{20}H_{18}O_2$ (F. 202°) identisch.

Zur weiteren Identifizierung stellte ich die Acetylverbindung dar. Eine Mischung von 0,5 gr Substanz, 4 gr Essigsäureanhydrid und 1 gr Natriumacetat wird eine Stunde lang am Rückflusskühler gekocht. Man erhält nach der Aufarbeitung 0,3 gr einer glasartigen Kristallmasse, die aus Methylalkohol in kleinen triklinen Tafeln kristallisiert (F. 128°). Rosenthal fand für sein Acetylprodukt den Schmelzpunkt 129°—130°. Eine Mischprobe beider Substanzen ergab: F. 129°.

---

[1]) Rosenthal, Diss. Halle 1909.

Hiernach ist also mit Sicherheit zu schliessen, dass das Bromwasserstoff-Reaktionsprodukt ($C_{20}H_{15}O_2N$) eine Zwischenstufe von der Verbindung $C_{20}H_{19}O_2N$ zu $C_{20}H_{18}O_2$ darstellt.

Oxydation der Verbindung $C_{20}H_{15}O_2N$.

a) Mit Salpetersäure: Man erhitzt 1,5 gr Substanz mit 10 ccm Salpetersäure (1 : 1) 2 Stunden am Rückflusskühler. Es tritt bald eine kräftige Reaktion ein. Salpetrige Säure entwickelt sich, die Flüssigkeit färbt sich tiefgelb, sie scheidet beim Abkühlen keine Kristalle aus. Beim Verdünnen mit dem gleichen Volumen Wasser, erhielt ich einen gelben kristallinischen Niederschlag (Nadeln) und eine gelbe Lösung, die zusammen ausgeäthert wurden. Nach dem Durchschütteln mit Kalilauge enthielt die ätherische Lösung nichts mehr gelöst. Die alkalische Flüssigkeit wurde nach dem Ansäuern mit Wasserdampf destilliert. Das Destillat gab 0,1—0,2 gr Benzoësäure. Die rückständige gelbe Lösung ergab durch Ausschütteln mit Aether 0,4—0,5 gr gelber Kristalle, die sich in Aether, Alkohol und heissem Wasser leicht lösten. Aus Wasser gelbe prismatische Nadeln (F.122°) von Pikrinsäure, welche die Isopurpursäurereaktion, die charakteristischen seidigen Nadeln von Kaliumpikrat gaben und den charakteristischen bitteren Geschmack hatten.

b) Mit Permanganat: Dieser Oxydationsversuch wurde in alkalischer Lösung in der Kälte durchgeführt. Ich erhielt jedoch nur Benzoësäure als Spaltungsprodukt.

c) Mit Chromsäure: Der Versuch wurde in üblicher Weise in Eisessiglösung angestellt. Auch hier konnte neben Kohlensäureentwicklung nur die Bildung von Benzoësäure beobachtet werden.

Benzoylcyanid und Aluminiumchlorid.

Zu einer Lösung von 2 gr Benzoylcyanid in 20 gr Schwefelkohlenstoff wurden 30 gr Aluminiumchlorid gegeben, und in die Mischung eine halbe Stunde trockener Chlor-

wasserstoff eingeleitet. Die Mischung färbte sich tiefrot, und ergab bei der Aufarbeitung nach 24 Stunden Stehen 1,8 gr eines braunen dickflüssigen Öles, das stark nach Benzoylcyanid roch, und aus dem kein Benzil kristallisierte. Beim Abkühlen mit Eis erstarrte die Masse kristallinisch. Aus Petroläther: Farblose Nadeln F. 31°—32°.

Die Kristalle gaben beim Erhitzen mit alkoholischer Kalilauge Benzoësäure und Blausäure.

Das Ketonitril bleibt also völlig intakt, woraus sich ergibt, dass das Diketon oder die Reaktionsprodukte aus Benzoylcyanid und Kohlenwasserstoff sich nicht aus dem Ketonitril allein bilden.

Acetonitril, Benzol und Aluminiumchlorid.

Man gibt zu einer Mischung von 20 gr Aluminiumchlorid und 16 gr Benzol 8 gr frischdestilliertes Acetonitril und leitet eine Stunde lang einen langsamen Strom von Chlorwasserstoff bei gewöhnlicher Temperatur ein. Der Kolbeninhalt erwärmt sich und eine flockige gelbliche Verbindung scheidet sich über dem Aluminiumchlorid ab. Man arbeitet nach beendetem Einleiten in gewöhnlicher Weise auf. Es konnte keine Spur Acetophenon gefunden werden. Der Versuch wurde ohne Chlorwasserstoff wiederholt, es trat heftige HCl-Entwicklung ein und die ganze Masse erstarrte. Auch hier war kein Reaktionsprodukt aufzufinden.

Benzonitril, Benzol und Aluminiumchlorid.

In ein Gemisch von 20 gr Benzol 6 gr Benzonitril und 10 gr Aluminiumchlorid leitet man einen langsamen Strom von Chlorwasserstoffgas ein. Die Masse wird heiss und färbt sich tiefbraun. Nach zweitägigem Stehen erfolgte die Aufarbeitung in gewöhnlicher Weise. Säuren waren nicht gebildet worden, fast die gesamte Menge Benzonitril wurde zurückerhalten. Benzophenon konnte nicht aufgefunden werden. Versuche ohne Einleiten von Chlorwasserstoffgas hatten das gleiche negative Ergebnis.

Vorliegende Arbeit wurde im chemischen Institut der Universität Halle auf Veranlassung von Herrn Prof. Vorländer ausgeführt. — Herrn Prof. Vorländer spreche ich auch an dieser Stelle für seine liebenswürdige Unterstützung meinen herzlichsten Dank aus.

Lebenslauf.

Am 4. September 1882 bin ich, Charl Daniel van der Merwe, als Sohn des Farmers Willem van der Merwe nnd seiner Ehefrau Aletta (†) geb. Cillié zu Wellington (Kapland) geboren. Ich besuchte zuerst die Public School zu Blauwvallée und dann die Boys' High School zu Wellington. Hierauf bezog ich das Victoria College Stellenbosch, wo ich im Dezember 1906 den Bachelorgrad erwarb.

Vom Sommersemester 1907 an widmete ich mich dem Studium der Chemie an der Universität Halle, wo ich am 11. November 1907 das Verbandsexamen und am 20. Dezember 1909 das Examen rigorosum bestand.

Meine Lehrer waren:

in Stellenbosch: Bartmann, Broome, Mackenzie, Morisson, van der Riet;

in Halle: Ebbinghaus (†), Luedecke, Menzer, Scupin, Schneidewind, Tubandt, Volhard, Vorländer, Walther.

Ihnen allen bin ich zu grossem Danke verpflichtet.